

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-320862
(P2002-320862A)

(43) 公開日 平成14年11月5日(2002.11.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I.	テームコード [*] (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 C 0 8 0
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 23/42	M 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/42		23/50	M
23/50		23/72	M
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-129943(P2001-129943)

(22) 出願日 平成13年4月26日(2001.4.26)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 新納 英明

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株
式会社内

(72) 発明者 柏原 誠一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株
式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属を酸化チタン薄膜に担持した光触媒薄膜

(57) 【要約】

【課題】 大気中や水中の有害物質除去能力が高く、かつ金属が溶出しにくく、さらに幅広い材質の基体の表面に常温で製造することのできる光触媒薄膜、およびその光触媒薄膜を簡易かつ安全に製造する方法を提供する。

【解決手段】 ペルオキシチタン溶液を結晶化することにより得られる、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液(TOゾル)を、製膜して作られる酸化チタン薄膜に、Cu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Ru、Zn、Rhのうち少なくとも1種以上を、 $5 \text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $500 \text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の密度で担持していることを特徴とする光触媒薄膜、および、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜して製造された酸化チタン薄膜に、金属を光還元法により担持することを特徴とする光触媒薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜して作られる酸化チタン薄膜に、Cu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Ru、ZnおよびRhの群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を $5\text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $500\text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の密度で担持していることを特徴とする光触媒薄膜。

【請求項2】 酸化チタン薄膜が、ペルオキシ基をTiに対するモル比で100ppm以上10%以下含有することを特徴とする、請求項1の光触媒薄膜。

【請求項3】 担持されている金属元素が、平均粒径1nm以上20nm以下の金属粒子であることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常温で製造可能であり、悪臭や空気中の有害物質除去に優れた光触媒薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光触媒の一つである酸化チタンの粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーの波長を持つ光を照射すると、光励起により伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた正孔の強力な酸化力により、粒子表面の有機物質・無機物質の分解反応が起こるため、酸化チタンは大気および水などの環境浄化や、防汚、抗菌といった用途に利用されている。このような処理に用いられる光触媒粒子は、飛散や流出を防ぐため、あるいは処理系からの分離を容易にするために、光触媒粒子より大きな基体に固定化して光触媒体として使用されている。このような光触媒体を製造する簡易な方法として、基体に酸化チタン光触媒塗布液を塗布し、基体表面に酸化チタン光触媒薄膜を形成する方法がある。

【0003】酸化チタン光触媒塗布液として、特開平9-71418号公報や特開平10-67516号公報で開示されている、アモルファス型過酸化チタンゾルを結晶化することにより得られる、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタンゾルを使用すると、室内および屋外の環境浄化や、防汚、抗菌といった用途での使用を目的とする酸化チタン光触媒薄膜を、幅広い材質の基体の表面に、常温で製造して提供することができ、このペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタンゾルを常温で製膜した酸化チタン光触媒薄膜は、高い光触媒性能を有している。しかしながら、環境浄化材料としての実用を考えると、この光触媒薄膜よりもより悪臭や空気中の有害物質除去能力の高い光触媒薄膜を開発することが望まれていた。

【0004】一方、酸化チタン光触媒の活性を向上させる方法として、金属を酸化チタン光触媒と組み合わせる方法が知られている。特開平11-188270号公報

には、異種金属とチタンからなる複合チタン過酸化物を加熱することにより、異種金属とチタンからなる複合酸化チタン微粒子のゾルを製造し、これを基体に塗布することで、高い光触媒性能をもつ、異種金属とチタンからなる複合酸化チタン薄膜を製造する方法が開示されている。しかし、この方法で製造された光触媒薄膜は、添加した金属の一部が複合酸化チタン微粒子中の欠陥になることがあるため、金属の添加による活性向上が十分ではなかった。

【0005】また、特開平6-304237号公報には、チタニアゲルの過酸化水素水溶液を電灯の管球のガラス表面にコートして加熱焼成し、その上に白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属皮膜で被覆したことを特徴とする消臭灯特徴とする消臭灯の製造方法について開示されており、消臭灯の内部あるいは外部からの光を受けて管球のガラス表面上の酸化チタン膜に生成した電子と正孔の酸化還元作用と金属皮膜の作用により、空気中の悪臭物質を効果的に分解除去できることが開示されている。しかし、この方法で製造された光触媒薄膜は、金属被膜と酸化チタン薄膜の相互作用が弱いという問題があり、例えば水中で使用した場合や、光触媒薄膜を水洗した場合、金属が溶出して活性が低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、環境浄化材料として、大気中や水中の有害物質除去能力が高く、かつ担持された金属の保持が良好な光触媒薄膜を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタンゾルを製膜して作られる酸化チタン薄膜に、極めて微量の異種金属を担持した光触媒薄膜が高い光触媒活性を示すこと、この光触媒薄膜は金属の保持が良好であること、この光触媒薄膜が幅広い材質の基体の表面に常温で製造できることを発見し、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、(1)ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜して作られる酸化チタン薄膜に、Cu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Ru、ZnおよびRhの群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を $5\text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $500\text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の密度で担持していることを特徴とする光触媒薄膜、(2)酸化チタン薄膜が、ペルオキシ基をTiに対するモル比で100ppm以上10%以下含有することを特徴とする、(1)記載の光触媒薄膜、(3)担持されている金属元素が、平均粒径1nm以上20nm以下の金属粒子であることを特徴とする(1)または(2)記載の光触媒薄膜、である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における酸化チタン薄膜は、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を用いて製膜された膜であることが必要である。該アナターゼ型酸化チタン分散液は、特開平9-71418号公報や特開平10-67516号公報で開示されている方法で調製されるペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液である。該アナターゼ型酸化チタン分散液は、水系かつ中性の分散液である。

【0010】該アナターゼ型酸化チタン分散液の代表的な製法は次のとおりである。水酸化チタンゲル、酸化チタン等の分散液を、夾雑イオンが検出されなくなるまで水洗した後に過酸化水素水を加えて攪拌すると、黄色のペルオキシチタン酸溶液が得られる。得られた黄色のペルオキシチタン酸溶液を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加熱処理を行うと、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液が得られる。

【0011】該アナターゼ型酸化チタン分散液の酸化チタン含有量が0.01重量%以上5重量%以下であると、分散性が良好でかつ適度な粘性を有するために、0.01μm以上3μmの酸化チタン薄膜を、スピコート法やディップコート法など、従来から知られている各種コーティング方法でコーティングできるため好ましい。該アナターゼ型酸化チタン分散液は、酸化チタンとしてアナターゼ型のみを含む。このことは、該アナターゼ型酸化チタン分散液を乾燥して酸化チタン粉末を調製し、粉末X線回折を測定したときに、アナターゼ型酸化チタンに帰属されるピークのみを示すことにより確認される。

【0012】また、該アナターゼ型酸化チタン分散液は、分散液を常温で真空乾燥して得られる酸化チタン粉末の粉末X線回折を測定して、得られた(101)面の半値幅をもとにシェラーの式により算出した粒径が、5nm以上20nm以下であると、得られた薄膜が高い比表面積を有するため望ましい。本発明の光触媒薄膜は、酸化チタン薄膜にCu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Ru、Rh、Znのうち少なくとも1種の金属元素を担持していることが必要である。中でも標準電極電位が高く金属まで還元されやすい元素が好ましいことから、Pt、Rh、Pd、Cu、Ag、Ruが好ましい。

【0013】金属の担持密度は、5pmol・cm⁻²以上500pmol・cm⁻²以下であり、好ましくは10pmol・cm⁻²以上100pmol・cm⁻²以下である。担持密度が5pmol・cm⁻²未満では、活性向上が十分ではなく、500pmol・cm⁻²よりも多い場合には、金属粒子の凝集が起こり、酸化チタンの活性サイトが覆われてしまうため、活性が低下する。金属の担持密度は、塗布した金属塩溶液に含まれるCu、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Ru、Rh、Znの合

計量を、塗布面積で割ることにより算出している。これらの元素は全て還元され金属になったものとして計算している。

【0014】本発明の光触媒薄膜に担持されている金属は、平均粒径1nm以上20nm以下の粒子で担持されていることが好ましく、より好ましくは平均粒径2nm以上10nm以下である。これは、平均粒径が2nm以下に制御しようとすると、活性向上に十分な量の金属を担持させることが難しく、また、平均粒径が10nm以上であると、酸化チタン粒子表面に対する金属粒子の被覆率が増大して、酸化チタン表面の活性サイトが覆われてしまい、活性向上が小さくなるためである。

【0015】ここで言う平均粒径とは、透過型電子顕微鏡HITACHI製HF-2000により倍率約250万倍で測定された金属粒子500個の粒径の平均の値を指す。金属粒子が円形である場合は、その直径を粒径とした。金属粒子が円形でない場合は、その投影面積と同じ面積の円の直径(円相当径)をもって粒径とした。金属の担持方法は、真空蒸着法やスパッター法のようなPVD法およびプラズマCVD法、熱CVD法などのCVD法が知られているが、光還元法が簡易で望ましい。光還元法とは、酸化チタン薄膜に金属塩水溶液を塗布し、紫外光を照射することにより、金属イオンを還元して担持する方法のことをさす。光還元法を行う場合、金属源は、塩化物、硝酸塩などが使用可能だが、共役塩基を光照射により二酸化炭素として触媒表面から容易に除去できるため触媒が被毒せず、また入手も容易であることから、酢酸塩が好ましい。

【0016】光照射には、キセノン灯、高圧水銀灯、殺菌灯、ブラックライト等の紫外光光源を用いることができる。光還元法での紫外線照射方法の一例は、次のようである。360nmの紫外線強度が1mW・cm⁻²のブラックライトの光を24時間照射することにより、5pmol・cm⁻²以上500pmol・cm⁻²以下の密度で担持した金属塩を還元した。金属塩水溶液の濃度は、5.0×10⁻⁸mol・L⁻¹以上5.0×10⁻⁶mol・L⁻¹以下が、より好ましくは5.0×10⁻⁷mol・L⁻¹以上5.0×10⁻⁶mol・L⁻¹以下が塗布・乾燥が容易であり、金属塩の溶解度の点からも好ましい。

【0017】酸化チタン薄膜を製膜するためのペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液は、Ti量に対しモル比で、0.1%以上10%以下、より好ましくは0.5%以上5%以下のペルオキシ基を含有していることが好ましい。ペルオキシ基がモル比で0.1%未満では、ゾルの分散性が悪く均一な薄膜を製膜できない可能性があるばかりか、光照射終了後の光触媒活性の持続性も低い。10%よりも多い場合には、酸化チタン薄膜の光触媒活性が低くなる恐れがある。

【0018】上記の範囲のペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を、常温で製膜して得られる

酸化チタン薄膜は、Ti に対しモル比で、100ppm 以上10%以下、より好ましくは0.1%以上5%以下のペルオキシ基を含有していることが好ましい。ペルオキシ基がモル比で100ppmより少ないと、酸化チタンに担持された金属イオンが溶出しやすくなる。本発明においては、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液またはペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜して得られる酸化チタン薄膜の含有するペルオキシ基量は、ペルオキシ基の定量法として広く用いられている、ヨードメトリー法に従い、定量することができる。

【0019】酸化チタン薄膜の厚みは、0.01 μ m以上3 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.1 μ m以上2 μ m以下である。膜厚が0.01 μ m未満では、光触媒活性が十分でなく、膜厚が3 μ m以上では、クラックを生じやすくなる。こうして得られた本発明による光触媒薄膜は、酸化チタン薄膜に担持されている金属粒子が、酸化チタン薄膜に生成する電子と正孔の電荷分離を促進するため、光触媒活性を向上することができる。

【0020】本光触媒薄膜は、酸化チタン光触媒塗布液として、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を使用しているため、基体として幅広い材質の基体を採用することが可能であり、また、常温で製膜可能である。また、金属の担持も常温で水溶液を用いて行えるため、本光触媒薄膜は、常温で簡易かつ安全に製造することができる。ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜して得られる酸化チタン薄膜は、焼成せずに基体表面で硬化するため、高表面積を有している。それに加え、焼成されずに製膜されるため、分散液に含まれていた大部分のペルオキシ基が分解されず、酸化チタン薄膜に残存しているという、他の酸化チタン薄膜にない性質を有する。

【0021】本光触媒薄膜は、水中で使用した場合、金属の溶出がほとんど見られない。この理由として、金属の担持量が極めて少ないという理由の他に、上述した酸化チタン薄膜が高表面積を有しており、金属の固定されるサイトが多く存在するため、薄膜に含有されるペルオキシ基が負に帯電しているため、陽イオンである金属イオンが生じてもペルオキシ基との間で静電的引力が働き、金属イオンの溶出を防ぐ効果があるためであると思われる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明におけるペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液中のチタン量は、ICP発光分析装置JYOBIN YVON製JY138UL TRACEにより求めた。本発明におけるペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜した酸化チタン薄膜に含まれるチタン量は、蛍光X線測定装置RIGAKU製RIX3000により求めた。

【0023】本発明におけるペルオキシ基を含有するア

ナターゼ型酸化チタン分散液およびペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を製膜した酸化チタン薄膜中のペルオキシ基の定量は、全て以下のようにしてヨードメトリー法により行った。あらかじめドライアイスを用いて溶存酸素を除去したイソプロパノール25mlに、飽和ヨウ化ナトリウム溶液1ml、酢酸1mlを添加した溶液に、試料として、ペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液の場合は10ml程度を、酸化チタン薄膜の場合は50mg程度を剥離して添加し、40℃で1時間保温して、残留する過酸化基とヨウ素イオンを十分反応させ、生成するヨウ素 I_2 で呈色した液を得る。次いで、0.01モルのチオ硫酸ナトリウム溶液を用いて滴定し、無色透明になるところを終点とする。滴定に要したチオ硫酸ナトリウム量から過酸化基量を求め、さらに液中チタン量から、チタンに対する過酸化基量の比を算出した。

【0024】金属粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡HITACHI製HF-2000により倍率約250万倍で測定された金属粒子500個の粒径の平均の値を指す。金属粒子が円形である場合は、その直径を粒径とした。金属粒子が円形でない場合は、その投影面積と同じ面積の円の直径(円相当径)をもって粒径とした。

【0025】

【実施例1】Ti に対し、モル比で2.0%のペルオキシ基を含有する、市販のペルオキシ基を含有するアナターゼ型酸化チタン分散液(田中転写製、商品名「TOSO1」)を使用して、縦2.5cm、横5cm、厚さ2mmのホウ珪酸ガラス板(ショット日本製、商品名「テンボックス」)に、厚さ0.2 μ mの酸化チタン薄膜をコートした。この酸化チタン薄膜はTi に対しモル比で1.8%のペルオキシ基を含有していた。このテンボックス板全面に対し、 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の酢酸銅水溶液を0.3ml塗布した。塗布後、360nmの紫外線強度 $1 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ のブラックライト光を24時間照射し、試料Aを得た。この試料Aの銅粒子の平均粒径は4nmであった。

【0026】この試料を用いて、流通式光触媒反応装置によりアセトアルデヒドの分解活性を測定した。天井が石英製の窓で作られた、横幅5cm、縦20cm、高さ6mmの反応セルを水平に置き、その中央に試料Aを置いた。反応セル天井の窓を通して、上方から紫外線強度 $3.5 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ のブラックライトブルー蛍光灯の光を照射しながら、酸素20%、窒素80%、水蒸気1.5%、アセトアルデヒド10ppmからなる反応ガスを、流量 $100 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で流し温度25℃で反応させた。反応が定常に達した時、反応セル出口のアセトアルデヒド濃度は4.0ppm、二酸化炭素濃度は12ppmであった。反応後の試料Aを100mlの純水に10日間浸漬したが、水中の銅イオン濃度は10ppb以下であった。浸漬後の試料Aの活性は浸漬前に等しか

った。

【0027】

【実施例2】 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の酢酸ニッケル水溶液を0.3ml、塗布した他は実施例1と同様にして、試料Bを得た。この試料Bのニッケル粒子の平均粒径は5nmであった。この試料を用いて実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解活性を測定した。反応が定常に達した時、反応セル出口のアセトアルデヒド濃度は4.2ppm、二酸化炭素濃度は12ppmであった。反応後の試料Bを100mlの純水に10日間浸漬しておいたが、水中のニッケルイオン濃度は10ppb以下であった。浸漬後の試料Bの活性は浸漬前に等しかった。

【0028】

【実施例3】 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の酢酸銀水溶液を0.3ml、塗布した他は実施例1と同様にして、試料Cを得た。この試料Cの銀粒子の平均粒径は9nmであった。この試料を用いて実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解活性を測定した。反応が定常に達した時、反応セル出口のアセトアルデヒド濃度は4.9ppm、二酸化炭素濃度は10ppmであった。反応後の試料Cを100mlの純水に10日間浸漬しておいたが、水中の銀イオン濃度は10ppb以下であった。浸漬後の試料Cの活性は浸漬前に等しかった。

【0029】

【実施例4】 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の塩化白金酸(IV)水溶液を0.3ml、塗布した他は実施例1と同様にして、試料Dを得た。この試料Dの白金粒子の平均粒径は10nmであった。この試料を用いて実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解活性を測定した。反応が定常に達した時、反応セル出口のアセトアルデヒド濃度は5.0ppm、二酸化炭素濃度は10ppmであった。反応後の試料Dを100mlの純水に1

0日間浸漬しておいたが、水中の白金イオン濃度は10ppb以下であった。浸漬後の試料Dの活性は浸漬前に等しかった。

【0030】

【実施例5】 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の酢酸コバルト水溶液を0.3ml、塗布した他は実施例1と同様にして、試料Eを得た。この試料Eのコバルト粒子の平均粒径は8nmであった。この試料を用いて実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解活性を測定した。反応が定常に達した時、反応セル出口のアセトアルデヒド濃度は4.7ppm、二酸化炭素濃度は11ppmであった。反応後の試料Eを100mlの純水に10日間浸漬しておいたが、水中のコバルトイオン濃度は10ppb以下であった。浸漬後の試料Eの活性は浸漬前に等しかった。

【0031】

【比較例1】実施例1と同じTOsolを使用して、縦2.5cm、横5cm、厚さ2mmのテンボックス板に、厚さ0.2μmの酸化チタン薄膜をコートして、試料Fを得た。この試料を用いて実施例1と同様の方法によりアセトアルデヒドの分解活性を測定した。反応が定常に達した時、反応セル出口のアセトアルデヒド濃度は5.5ppm、二酸化炭素濃度は8.9ppmであった。反応後の試料Fを100mlの純水に10日間浸漬した後に取り出し、活性評価をしたところ、活性は浸漬前に等しかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の光触媒薄膜は、光触媒活性が高く、かつ金属の保持が良好で、水中での溶出が少ないため、空気中・水中での悪臭物質の分解除去に有用である。なおかつ、本発明の光触媒薄膜は、幅広い材質の基体の表面に常温で簡易かつ安全に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

B01J 23/72
23/75
23/755

FI

B01J 23/74
B01D 53/36

テーマコード(参考)

321M
311M
J

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB02 BB05 CC01 HH05
KK08 LL03 MM02 MM07 QQ03
4D048 AA21 AA22 BA07X BA10X
BA13X BA16Y BA30X BA31Y
BA32Y BA33Y BA34X BA35X
BA36Y BA37X BA38X BA41X
BB03 EA01
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
BA14B BA48A BB02A BB02B
BC31A BC31B BC32A BC32B
BC35A BC66A BC67A BC67B
BC68A BC68B BC70A BC71A
BC72A BC75A BC75B CA05
CA10 CA17 EA07 EB15Y
EB19 FA03 FB23 FC08

CLAIMS

[Claim 1] The photocatalyst thin film characterized by supporting with the -two or less -two or more 5 pmol-cm500 pmol-cm consistency at least one sort of metallic elements chosen as the titanium oxide thin film which produces the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing a pel oxo-radical, and is made from the group of Cu, Ag, Pt, Pd, nickel, Co, Fe, Ru, Zn, and Rh.

[Claim 2] The photocatalyst thin film of claim 1 characterized by a titanium oxide thin film containing a pel oxo-radical 10% or less 100 ppm or more by the mole ratio to Ti.

[Claim 3] The photocatalyst thin film according to claim 1 or 2 with which the metallic element currently supported is characterized by being with a 1nm or more mean particle diameter [20nm or less] metal particles.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Field of the Invention] This invention can be manufactured in ordinary temperature and relates to the photocatalyst thin film excellent in the harmful matter removal in an offensive odor or air.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the light which has the wavelength of the energy more than the band gap in the particle of the titanium oxide which is one of the photocatalysts is irradiated, by optical pumping, an electron will be produced in a conduction band and an electron hole will be produced in a valence band. Since the decomposition reaction of the organic substance and mineral matter on the front face of a particle occurs, titanium oxide is used for applications, such as environmental purification of atmospheric air, water, etc., and antibacterial [antifouling and antibacterial], by the powerful oxidizing power of the electron hole produced by this optical pumping. In order to prevent scattering and an outflow, or in order to make separation from a processor easy, the photocatalyst particle used for such processing is fixed in a bigger base than a photocatalyst particle, and is used as a photocatalyst object. As a simple method of manufacturing such a photocatalyst object, titanium oxide photocatalyst coating liquid is applied to a base, and there is the approach of forming a titanium oxide photocatalyst thin film in a base front face.

[0003] As titanium oxide photocatalyst coating liquid, the amorphous mold titanium peroxide sol currently indicated by JP,9-71418,A or JP,10-67516,A is crystallized. If the anatase mold titanium oxide sol containing a pel oxo-radical obtained is used, the front face of the broad base of the quality of the material can be manufactured and provided with the titanium oxide photocatalyst thin film aiming at environmental purification of the interior of a room and the outdoors, and use for applications, such as antifouling and antibacterial, in ordinary temperature, and the titanium oxide

photocatalyst thin film which produced the anatase mold titanium oxide sol containing this pel oxo-radical in ordinary temperature has high light catalytic ability. However, having considered the practical use as an environmental purification ingredient, to develop a photocatalyst thin film with the harmful matter removal capacity higher than this photocatalyst thin film in a nearby offensive odor or air was desired.

[0004] On the other hand, the approach of combining a metal with a titanium oxide photocatalyst is learned as an approach of raising the activity of a titanium oxide photocatalyst. The method of manufacturing the compound titanium oxide thin film which manufactures the sol of a compound titanium oxide particle which consists of a dissimilar metal and titanium, and has high light catalytic ability by applying this to a base and which consists of a dissimilar metal and titanium is indicated by heating the compound titanium peroxide which becomes JP,11-188270,A from a dissimilar metal and titanium. However, since some added metals may have become a defect in a compound titanium oxide particle, the photocatalyst thin film manufactured by this approach did not have the enough improvement in activity by metaled addition.

[0005] Moreover, the coat of the hydrogen-peroxide-solution solution of titania gel is carried out to the glass front face of the bulb of an electric light, and heating baking is carried out and it is indicated by JP,6-304237,A about the manufacture approach of the deodorization LGT by which it is deodorization LGT characterized [which is characterized by covering with a kind of metallic film chosen from among platinum, a rhodium, a ruthenium, palladium, silver, copper, and zinc on it at least]. According to the electron and the oxidation reduction operation of an electron hole which were generated on the titanium oxide film on the glass front face of a bulb in response to the light from the interior or the outside of a deodorization LGT, and an operation of a metallic film, it is indicated that the decomposition removal of the malodorous substance in air can be carried out effectively. However, the photocatalyst thin film manufactured by this approach had the problem that a metal was eluted and activity fell, when there is a problem that the interaction of a metal coat and a titanium oxide thin film is weak, for example, it was used underwater, or when a photocatalyst thin film was rinsed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The inside of atmospheric air and underwater harmful matter removal capacity of this invention are high as an environmental purification ingredient, and maintenance of the supported metal aims at offering a good photocatalyst thin film.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It discovered that photocatalyst activity with the expensive photocatalyst thin film which supported the dissimilar metal of a minute amount extremely is shown in the titanium oxide thin film which produces the anatase mold titanium oxide sol which contains a pel oxo-radical as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem, and is made, that the metaled maintenance of this photocatalyst thin film is good, and that it could manufacture in ordinary temperature on the front face of the base of the quality of the material with this broad photocatalyst thin film, and resulted in this invention.

[0008] This invention the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing (1) pel oxo-radical to namely, the titanium oxide thin film produced and made Photocatalyst thin film characterized by supporting with the -two or less -two or more 5 pmol-cm500 pmol-cm consistency at least one sort of metallic elements chosen from the group of Cu, Ag, Pt, Pd, nickel, Co, Fe, Ru, Zn, and Rh (2) A titanium oxide thin film It is characterized by containing a pel oxo-radical 10% or less 100 ppm or more by the mole ratio to Ti. (1) -- the photocatalyst thin film of a publication, and (3) (1) to which the metallic element currently supported is characterized by being with a 1nm or

more mean particle diameter [20nm or less] metal particles, or a photocatalyst thin film given in (2) – it comes out.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail. The titanium oxide thin film in this invention needs to be the film produced using the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing a pel oxo-radical. These anatase mold titanium oxide dispersion liquid are anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the pel oxo-radical prepared by the approach currently indicated by JP,9-71418,A or JP,10-67516,A. These anatase mold titanium oxide dispersion liquid are a drainage system and neutral dispersion liquid.

[0010] The typical process of these anatase mold titanium oxide dispersion liquid is as follows. If hydrogen peroxide solution is added and stirred after rinsing dispersion liquid, such as hydroxylation titanium gel and titanium oxide, until contamination ion is no longer detected, a yellow peroxotitanic acid solution will be obtained. If heat-treatment of 40 hours - 2 hours is performed for the peroxotitanic acid solution of the obtained yellow in 85 degrees C - 200 degrees C, the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing a pel oxo-radical will be obtained.

[0011] Since it can coat with the various coating approaches learned from the former, such as a spin coat method and a dip coating method, in 3-micrometer 0.01-micrometer or more titanium oxide thin film since the titanium oxide content of these anatase mold titanium oxide dispersion liquid has viscosity with dispersibility moderate good 0.01% of the weight or more as it is 5 or less % of the weight, it is desirable. These anatase mold titanium oxide dispersion liquid contain only an anatase mold as titanium oxide. This is checked by showing only the peak which belongs to anatase mold titanium oxide, when these anatase mold titanium oxide dispersion liquid are dried, titanium oxide powder is prepared and a powder X diffraction is measured.

[0012] Moreover, since these anatase mold titanium oxide dispersion liquid have specific surface area with the expensive thin film obtained as the particle size which measured the powder X diffraction of the titanium oxide powder obtained by carrying out the vacuum drying of the dispersion liquid in ordinary temperature, and computed it by the formula of SHIERA based on the half-value width of the acquired field (101) is 5nm or more 20nm or less, they are desirable. The photocatalyst thin film of this invention needs to support at least one sort of metallic elements among Cu, Ag, Pt, Pd, nickel, Co, Fe, Ru, Rh, and Zn to a titanium oxide thin film. Since the element which normal electrode potential is high and even a metal is easy to be returned especially is desirable, Pt, Rh, Pd, Cu, Ag, and Ru are desirable.

[0013] A metaled support consistency is -two or less -two or more 5 pmol-cm 500 pmol-cm, and is -two or less -two or more 10 pmol-cm 100 pmol-cm preferably. Less than -two 5 pmol-cm of the improvement in activity is not enough as a support consistency, and since condensation of metal particles will take place and the active site of titanium oxide will be covered when [than 500 pmol-cm -2] more, activity falls. The metaled support consistency is computing the total quantity of Cu, Ag, Pt, Pd, nickel, Co, Fe, Ru, Rh, and Zn which are contained in the applied metal salting in liquid by breaking by spreading area. All of these elements are calculated as what was returned and became a metal.

[0014] As for the metal currently supported by the photocatalyst thin film of this invention, it is desirable to be supported with the with a 1nm or more mean particle diameter [20nm or less] particle, and it is 10nm or less in 2nm or more mean particle diameter more preferably. This is because the coverage of metal particles [as opposed to / that it is difficult to make the metal of sufficient amount for the improvement in activity support and mean particle diameter is 10nm or more / a titanium oxide particle front face] will increase, the active site on the front face of titanium oxide will be covered and the improvement in activity becomes small, when mean particle diameter tends to control to 2nm or less.

[0015] the mean particle diameter said here -- the product made from transmission electron microscope HITACHI -- the value of an average of the particle size of 500 metal particles measured by HF-2000 by one about 2,500,000 times the scale factor of this is pointed out. The diameter was made into particle size when metal particles were circular. When metal particles were not circular, it considered as particle size with the diameter of circle (projected area diameter) of the same area as the projected area. Although CVD methods, such as the PVD and plasma-CVD method like a vacuum deposition method or a sputtering technique, and a heat CVD method, are known, the metaled support approach has a simple photoreduction method, and is desirable. [of a method] A photoreduction method puts the thing of the approach of returning and supporting a metal ion by applying a metal salt water solution to a titanium oxide thin film, and irradiating ultraviolet radiation. When performing a photoreduction method, although the source of a metal has a chloride, an usable nitrate, etc., since the conjugate base is easily [as a carbon dioxide / from a catalyst front face] removable with an optical exposure, a catalyst does not carry out poisoning, and since acquisition is also easy, acetate is desirable.

[0016] The ultraviolet radiation light sources, such as a xenon LGT, a high-pressure mercury-vapor lamp, germicidal lamp glass, and the black light, can be used for an optical exposure. An example of the UV irradiation approach in a photoreduction method is as follows. When the ultraviolet-rays reinforcement of 360nm irradiated the light of the black light of 1 mW-cm⁻² for 24 hours, the metal salt supported with the -two or less -two or more 5 pmol-cm⁵⁰⁰ pmol-cm consistency was returned. -one or less -one or more 5.0x10⁻⁸ mol-L5.0x10⁻⁵ mol-L is more desirable, and the concentration of a metal salt water solution has [spreading and desiccation are easy for -one or less -one or more 5.0x10⁻⁷ mol-L5.0x10⁻⁶ mol-L, and] it also from the point of the solubility of a metal salt. [desirable]

[0017] As for the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the pel oxo-radical for producing a titanium oxide thin film, it is desirable to be a mole ratio and to contain 5% or less of pel oxo-radical 0.5% or more more preferably 10% or less 0.1% or more to the amount of Ti. The durability of the photocatalyst activity after about [that a thin film with it may be unable to be produced] and optical exposure termination also has a low pel oxo-radical at a mole ratio. [the bad dispersibility of a sol and] [uniform at less than 0.1%] In [than 10%] more, there is a possibility that the photocatalyst activity of a titanium oxide thin film may become low.

[0018] As for the titanium oxide thin film which produces the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the pel oxo-radical of the above-mentioned range in ordinary temperature, and is obtained, it is desirable to be a mole ratio and to contain 5% or less of pel oxo-radical 10% or less 100 ppm or more 0.1% or more more preferably to Ti. If there are few pel oxo-radicals at a mole ratio than 100 ppm, the metal ion supported by titanium oxide will become easy to be eluted. In this invention, the quantum of the pel oxo-radical weight in which the titanium oxide thin film produced and obtained contains the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the anatase mold titanium oxide dispersion liquid or the pel oxo-radical containing a pel oxo-radical can be carried out according to the iodometry method widely used as assay of a pel oxo-radical.

[0019] The thickness of a titanium oxide thin film has 0.01 micrometers or more desirable 3 micrometers or less, and it is 0.1 micrometers or more 2 micrometers or less more preferably. Less than 0.01 micrometers of photocatalyst activity are not enough as thickness, and thickness becomes easy to produce a crack in 3 micrometers or more. In this way, since the metal particles currently supported by the titanium oxide thin film promote the charge separation of the electron generated to a titanium oxide thin film, and an electron hole, the photocatalyst thin film by obtained this invention can improve photocatalyst activity.

[0020] Since the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing a pel oxo-radical are being used for this photocatalyst thin film as titanium oxide photocatalyst coating liquid, it can adopt the base of the quality of the material broad as a base, and can be produced in ordinary temperature. Moreover, since metaled support can also be performed using a water solution in ordinary temperature, this photocatalyst thin film can be manufactured to simple and insurance in ordinary temperature. In order to harden the titanium oxide thin film which produces the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing a pel oxo-radical, and is obtained on a base front face, without calcinating, it has high surface area. In addition to it, for the ***** reason produced without being calcinated, the pel oxo-radical of most which was contained in dispersion liquid is not decomposed, but it has the property which is not in other titanium oxide thin films of remaining in the titanium oxide thin film.

[0021] When this photocatalyst thin film is used underwater, metaled elution is hardly seen. The titanium oxide thin film mentioned above besides the reason very few metaled amounts of support are, as this reason has high surface area, since the pel oxo-radical contained in a thin film since many sites where a metal is fixed exist is charged in negative, even if the metal ion which is a cation arises, electrostatic attraction works between pel oxo-radicals, and it is thought that it is because there is effectiveness which prevents the elution of a metal ion.

[0022]

[Embodiment of the Invention] the amount of titanium in the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the pel oxo-radical in this invention -- ICP AEM equipment JYOBIN the product made from YVON -- JY138UL It asked by TRACE. The amount of titanium contained in the titanium oxide thin film which produced the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the pel oxo-radical in this invention was calculated by RIX3000 made from fluorescence-X-rays measuring device RIGAKU.

[0023] As all the quanta of the pel oxo-radical in the titanium oxide thin film which produced the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the anatase mold titanium oxide dispersion liquid and the pel oxo-radical containing the pel oxo-radical in this invention were the followings, they were performed by the iodometry method. At isopropanol 25ml which removed dissolved oxygen using dry ice beforehand in 1ml of saturation sodium-iodide solutions, and the solution which added 1ml of acetic acids as a sample In the case of the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing a pel oxo-radical, about 10ml is exfoliated, in the case of a titanium oxide thin film, about 50mg is exfoliated, and it adds, and it is kept warm at 40 degrees C for 1 hour, and the peroxidation radical and iodine ion which remain are made to react enough, and the liquid which carried out coloration with the iodine I2 to generate is obtained. Subsequently, it titrates using a 0.01-mol sodium-thiosulfate solution, and the place which becomes transparent and colorless is made into a terminal point. Peroxidation radical weight was calculated from the amount of sodium thiosulfates which titration took, and the ratio of peroxidation radical weight to titanium was further computed from the amount of titanium in liquid.

[0024] the mean particle diameter of metal particles -- the product made from transmission electron microscope HITACHI -- the value of an average of the particle size of 500 metal particles measured by HF-2000 by one about 2,500,000 times the scale factor of this is pointed out. The diameter was made into particle size when metal particles were circular. When metal particles were not circular, it considered as particle size with the diameter of circle (projected area diameter) of the same area as the projected area.

[0025]

[Example 1] The anatase mold titanium oxide dispersion liquid (the product made from the Tanaka imprint, trade name "TO sol") containing a commercial pel oxo-radical which contain 2.0% of pel

oxo-radical by the mole ratio were used to Ti, and the coat of the titanium oxide thin film with a thickness of 0.2 micrometers was carried out to 2.5cm long, 5cm wide, and a boro-silicated glass plate (a shot made in Japan, trade name "Tempax") with a thickness of 2mm. This titanium oxide thin film contained 1.8% of pel oxo-radical by the mole ratio to Ti. 0.3ml of copper acetate water solutions of 1.0×10^{-6} mol-L⁻¹ was applied to this whole Tempax plate surface. The black light light of 360nm ultraviolet-rays on-the-strength 1 mW-cm⁻² was irradiated after spreading for 24 hours, and Sample A was obtained. The mean particle diameter of the copper grain child of this sample A was 4nm.

[0026] The decomposition activity of an acetaldehyde was measured with circulation type photocatalysis equipment using this sample. Long [by which head lining was made from the aperture made from a quartz / 5cm of breadth and 20cm long], and a reaction cel with a height of 6mm were placed horizontally, and Sample A was placed in the center. The reactant gas which consists of 20% [of oxygen], 80% [of nitrogen], 1.5% [of steams], and acetaldehyde 10ppm was made to react at the sink temperature of 25 degrees C by flow rate 100 ml-min⁻¹, letting the aperture of reaction cel head lining pass, and irradiating the light of the black light blue fluorescent lamp of ultraviolet-rays on-the-strength 3.5 mW-cm⁻² from the upper part. When a reaction reached a stationary, the acetaldehyde concentration of a reaction cel outlet was 4.0 ppm, and carbon dioxide levels were 12 ppm. Although the sample A after a reaction was immersed in 100ml pure water for ten days, underwater copper ion concentration was 10 or less ppb. The activity of the sample A after immersion was equal before immersion.

[0027]

[Example 2] 0.3ml of nickel acetate water solutions of 1.0×10^{-6} mol-L⁻¹ was applied, and also Sample B was obtained like the example 1. The mean particle diameter of the nickel particle of this sample B was 5nm. The decomposition activity of an acetaldehyde was measured by the same approach as an example 1 using this sample. When a reaction reached a stationary, the acetaldehyde concentration of a reaction cel outlet was 4.2 ppm, and carbon dioxide levels were 12 ppm. Although the sample B after a reaction was immersed in 100ml pure water for ten days, underwater nickel ion concentration was 10 or less ppb. The activity of the sample B after immersion was equal before immersion.

[0028]

[Example 3] 0.3ml of silver acetate water solutions of 1.0×10^{-6} mol-L⁻¹ was applied, and also Sample C was obtained like the example 1. The mean particle diameter of the silver granule child of this sample C was 9nm. The decomposition activity of an acetaldehyde was measured by the same approach as an example 1 using this sample. When a reaction reached a stationary, the acetaldehyde concentration of a reaction cel outlet was 4.9 ppm, and carbon dioxide levels were 10 ppm. Although the sample C after a reaction was immersed in 100ml pure water for ten days, underwater complex ion concentration was 10 or less ppb. The activity of the sample C after immersion was equal before immersion.

[0029]

[Example 4] 0.3ml of chloroplatinic acid (IV) water solutions of 1.0×10^{-6} mol-L⁻¹ was applied, and also Sample D was obtained like the example 1. The mean particle diameter of the platinum particle of this sample D was 10nm. The decomposition activity of an acetaldehyde was measured by the same approach as an example 1 using this sample. When a reaction reached a stationary, the acetaldehyde concentration of a reaction cel outlet was 5.0 ppm, and carbon dioxide levels were 10 ppm. Although the sample D after a reaction was immersed in 100ml pure water for ten days, underwater platinum ion concentration was 10 or less ppb. The activity of the sample D after immersion was equal before immersion.

[0030]

[Example 5] 0.3ml of cobaltous acetate water solutions of 1.0×10^{-6} mol-L⁻¹ was applied, and also Sample E was obtained like the example 1. The mean particle diameter of the cobalt particle of this sample E was 8nm. The decomposition activity of an acetaldehyde was measured by the same approach as an example 1 using this sample. When a reaction reached a stationary, the acetaldehyde concentration of a reaction cel outlet was 4.7 ppm, and carbon dioxide levels were 11 ppm. Although the sample E after a reaction was immersed in 100ml pure water for ten days, underwater cobalt ion concentration was 10 or less ppb. The activity of the sample E after immersion was equal before immersion.

[0031]

[The example 1 of a comparison] The same TO as an example 1 sol was used, the coat of the titanium oxide thin film with a thickness of 0.2 micrometers was carried out to 2.5cm long, 5cm wide, and the Tempax plate with a thickness of 2mm, and Sample F was obtained. The decomposition activity of an acetaldehyde was measured by the same approach as an example 1 using this sample. When a reaction reached a stationary, the acetaldehyde concentration of a reaction cel outlet was 5.5 ppm, and carbon dioxide levels were 8.9 ppm. When the sample F after a reaction was taken out after being immersed in 100ml pure water for ten days, and activity evaluation was carried out, activity was equal before immersion.

[0032]

[Effect of the Invention] Photocatalyst activity is high, and the metaled maintenance of the photocatalyst thin film of this invention is good, and since there is little underwater elution, it is useful to decomposition removal of an underwater malodorous substance among air. in addition – and the photocatalyst thin film of this invention can be manufactured [the front face of the base of the broad quality of the material] to simple and insurance in ordinary temperature.